

◎ Int. Cl. ◎日本分類
G 07 c 19/00 16 B 29
G 07 c 17/10 16 B 210-12

◎日本特許序

◎特許出願公表

昭49-34646

特許公報

◎公告 昭和49年(1974)9月17日

発明の範囲

(全2頁)

1

2

◎環化アルキルの製造方法

しかしこれらのいずれの方法においても目的生成物以外の環化アルキル異性体が相当多量に副生する傾があり、そしてこの異性体は他の化学的性質と近似しているため而して高価あるいは化学的処理により分離精製することが極めて困難である。また環化アルキル異性体の副生の少ない製法を試みとする反応によつても相当する環化アルキルの合成に比べて環化アルキルの合成においては非常に収率が低く、また副生する異性体およびその他の構造化合物との分離、精製操作を繰る必要があり必ずしも有効な方法とは言えない。また近年アルケンと臭化水素を反応させ臭化アルキルを製造し、これに環化水素を反応させ環化アルキルを製造する方法も提案されているが異性体の副生を防止することができず操作も複雑である。しかるに本発明方法により環化アルキルを合成する場合は環化アルキル異性体の生成を極めて微量に抑えることができる。

◎著者 棚田一郎
◎出願日 昭和44年(1969)10月6日
◎実用新案登録番号 川崎市若葉区若葉1丁目17
内 実業家
富山県中新川郡立山町利田字金城
10-67
内 設備
厚木市戸戸田2-874
内 手島豊
横浜市戸塚区戸塚町4-6-7
◎出願人 化興化学工業株式会社
東京都中央区日本橋本町4丁目2
◎代理人 仲野士 山下白

発明の詳細な説明

本発明は、縮合試薬一過アルコールと塩化水素とをアミン類またはその塩酸塩の存在下に反応させることを特徴とする環化アルキルの製造法に関するもの。

環化アルキル類は、例えばアルキルエトリル、アルキルアミン、アルキルベンゼン、アルキル金属化物の出発原料として重要であり化成工業において広く用いられている。従来環化アルキルの製造法は種々の方法が提案されているが、本発明方法の特徴とするとところは触媒としてアミン類またはその塩酸塩を用いる環化アルキル異性体の生成を極度に抑制し高純度の環化アルキルを工業的に安価に製造することにある。

従来環化アルキルを製造する方法としてはアルカリ触媒法とを適当な触媒(例えば塩化銀、塩化カルシウム、塩化鉄等の無機塩化物)の存在下で反応させる方法、アルコール、溶媒等および金属塩から製造する方法、相当するアルケンに塩化水素を行かせる方法等が知られている。

本発明方法において用いられる触媒としては例えビリジン、キノリン、ピベリジン、ジアルキルアミン、トリアルキルアミン、ジアルキルアミン、モノアルキルアミン等の芳香族あるいは脂肪族の第1級、第2級あるいは第3級アミン等が挙げられる。これらの触媒は単独または2種以上混合して使用することができる。

次に実施例および参考例を示し本発明を詳細に説明する。

実施例 1

ルーオクチルアルコール26.6gおよびビリジン16.6gを1Lの四塩化炭素に入れ、攪拌しつつ塩化水素ガスを60.0ml/minの流量で約1時間通じビリジン塩酸塩をつくる。次いで反応物を加温し16.6gで保ちながら塩化水素ガスが完全に吸収される速度(平均12.5ml/min)で6時間反応を行い塩化水素ガスの吸収が止つたところで反応を終了する。反応物は減圧下で蒸留し、留出した塩化オクチルと水とを分離し、塩化

(2)

特公 昭49-26646

8

9

メタキラルを水洗後分離すると塩化オクチル
2.6±0.5 gを得る。

この塩化オクチルをガスクロマトグラフイーで分析した結果塩化n-オクチル9.8±0.3%、副生物として塩化sec-オクチル0.8±2%、クロクチルエーテル9.5±0.5%および沸騰点塗化水素1.3%であつた。原料オクチルアルコールより塩化n-オクチルの収率は9.3±0.6%である。

実施例 2

n-オクチルアルコール2.6±0.4 gおよびキノリン2.6±0.5 gを1 lの四塩化フタリック酸を入れ密閉筒と同様にしてキノリン培養槽をつくる。以下同様にして反応および蒸留操作を行い塩化オクチル2.6±1.0 gを得る。

この塩化オクチルを実施例1と同様に分析した結果塩化n-オクチル9.7±0.4%、副生物として塩化sec-オクチル0.8±1%、ジオクチルエーテル0.4±2%および沸騰点塗化水素0.8%であつた。原料オクチルアルコールより塩化n-オクチルの収率は9.3±0.6%である。

実施例 3

実施例2で行なつた反応装置のキノリン培養槽の入ったフタリック酸をn-オクチルアルコール2.6±0.4 gを加え攪拌加熱し1.3±0.7 hに保ちながら塗化水素ガスを実施例1と同様に通じて反応を行ない塩化オクチル2.6±0.8 gを得る。

この塩化オクチルを分析した結果塩化n-オクチル9.6±0.7%、副生物として塩化sec-オクチル0.9±0.2%、クロクチルエーテル9.5±0.5%および沸騰点塗化水素1.1%であつた。原料オクチルアルコールより塩化n-オクチルの収率は9.4±1.1%である。

実施例 4

sec-ドデシルアルコール1.8±0.8 gとトリブチルアミン1.8±0.5 gを1 lの四塩化フタリック酸を入れ攪拌しつつ塗化水素ガスを4.0±0.5 ml/min の速度で約1時間通じトリブチルアミン培養槽をつくる。次いで反応物を加熱し1.4±0.7 hに保ちながら塗化水素ガスが完全に吸收されると速やかに時間反

応を行なつた後反応物を減圧下で蒸発する。蒸出した塩化ドデシルと水を分離し塩化ドデシル層を水洗後分離すると塩化ドデシル1.9±0.7 gを得る。

この塩化ドデシルを分析した結果sec-ドデシル9.7±0.5%およびその他の不純物2.7%であつた。原料ドデシルアルコールより塩化sec-ドデシルの収率は9.2±0.6%である。

実施例 5

n-ヘキサデシルアルコール2.4±0.4 gおよびキノリン1.8±0.5 gを1 lの四塩化フタリック酸を入れた密閉筒と同様にして反応と蒸留操作を行ない塩化ヘキサデシル2.6±0.8 gを得る。

この塩化ヘキサデシルを分析した結果塩化n-ヘキサデシル9.7±0.2%、副生物として塩化sec-ヘキサデシル9.0±0.5%、ジヘキサデシルエーテル1.1±0.2%および沸騰点塗化水素1.1%であつた。原料ヘキサデシルアルコールより塩化n-ヘキサデシルの収率は9.4±0.6%である。

20 比較例 1

実施例1で該装置として用いたビリジンの代わりに塩化亜鉛を使用した以外は実施例1と同様に反応を行なう塩化オクチル2.6±0.8 gを得る。

この塩化オクチルを分析した結果塩化n-オクチル7.4±0.4%、副生物として塩化sec-オクチル8.7%、ジオクチルエーテル1.8±0.7%および沸騰点塗化水素0.2%であつた。原料オクチルアルコールより塩化n-オクチルの収率は6.6±0.6%である。

◎特許請求の範囲

1. 塩和脂肪族一級アルコールと塗化水素とを反応させるに用ひた培養としてアミン類またはその塩酸塩を寄生させることを特徴とする塩化アルキルの固分散式製造法。

◎引用文献

特公 昭46-28886

- 1 -

Extract from:

Japanese Unexamined Patent Application 49-34646

Example 1

5 Pyridine hydrochloride was prepared by placing n-octyl alcohol (260.4 g) and pyridine (158 g) in a 1 l four-necked flask and passing in hydrogen chloride gas at a flow rate of 800 ml/min for approximately 1 hour. The temperature of the reaction product was then raised and
10 reaction was carried out for 6 hours, maintaining the temperature at 130°C whilst hydrogen chloride gas was fed in at a rate (mean, 125 ml/min) whereby it was completely absorbed: the reaction was completed when absorption of hydrogen chloride gas ceased. The
15 reaction product was distilled under reduced pressure and separated into distilled octyl chloride and water; the octyl chloride was washed with water, after which it was separated and 283.5 g of octyl chloride were obtained.

20

The results of analysing the octyl chloride by means of gas chromatography were: n-octyl chloride, 98.23%; by-product sec-octyl chloride 0.02%; dioctyl ether, 0.55% and low boiling hydrocarbons, 1.2%. The yield of n-octyl chloride from raw material octyl alcohol was 93.6%.

Example 2

30 Quinoline hydrochloride was prepared in a similar manner to Example 1, placing n-octyl alcohol (260.4 g) and quinoline (250 g) in a 1 l four-necked flask. Octyl chloride (281.0 g) was obtained in a similar manner by carrying out a reaction and distillation operation in a similar manner to that below.

35

The results of analysis of the octyl chloride carried out in a similar manner to that in Example 1 were: n-octyl chloride, 98.74%; sec-octyl chloride by-product, 0.04%; dioctyl ether, 0.42%; and low boiling

- 2 -

hydrocarbons, 0.6%, The yield of n-octyl chloride from the raw material octyl alcohol was 93.2%.

Example 3

5 A reaction was carried out in a similar manner to Example 1 by adding fresh n-octyl alcohol (260.4 g) to a flask wherein quinoline hydrochloride had been placed after the reaction and distillation carried out in Example 2, the flask was stirred and heated and
10 hydrogen chloride gas was fed in whilst the temperature was maintained at 130°C: octyl chloride (284.3 g) was obtained.

15 The results of analysis of the octyl chloride were: n-octyl chloride, 98.37%; sec-octyl chloride by-product, 0.02%; dioctyl ether, 0.5%; and low boiling hydrocarbons, 1.1%. The yield of n-octyl chloride from the raw material octyl alcohol was 94.1%.

20 Example 4

25 Tributylamine hydrochloride was prepared by introducing sec-dodecyl alcohol (186.3 g) and tributylamine (180 g) into a 1 l four-necked flask and supplying hydrogen chloride gas at a rate of 400 ml/min, with stirring for approximately 1 hour. The temperature of the reaction product was then raised and reaction was carried out for 5 hours, maintaining the temperature at 145°C, at a rate whereby there was complete absorption of hydrogen chloride gas, after which the reaction product was
30 distilled under reduced pressure. The distillate separated into dodecyl chloride and water layers, the dodecyl chloride layer was washed with water, after which it was separated, when 194.7 g of dodecyl chloride was obtained.

35 The results of analysis of the dodecyl chloride were: sec-dodecyl chloride, 97.3% and impurities other than this, 2.7%. The yield of sec-dodecyl chloride from the raw material sec-dodecyl alcohol was 92.3%.

- 3 -

Example 5

n-Hexadecyl alcohol (242.4 g) and quinoline (130 g) were introduced into a 1 l 4-necked flask, after which a reaction and distillation operation were carried out
5 in a similar manner to those in Example 1: 253.2 g of hexadecyl chloride were obtained.

The results of analysis of the hexadecyl chloride were:
n-hexadecyl chloride, 97.82%; by-product sec-hexadecyl
10 chloride, 0.05%; dihexadecyl ether, 1.13%; and low
boiling hydrocarbons, 1.1%. The yield of n-hexadecyl
chloride from the raw material hexadecyl alcohol was
94.0%.

15 Comparative Example 1

A reaction was carried out in a similar manner to Example 1, with the exception that zinc chloride was used instead of the pyridine which was employed as a catalyst in Example 1: 264.3 g of octyl chloride were
20 obtained.

The results of analysis of the octyl chloride were: n-octyl chloride, 74.4%; by-product sec-octyl chloride, 8.7%; dioctyl ether, 13.7%; and low boiling
25 hydrocarbons, 3.2%. The yield of n-octyl chloride from the raw material octyl alcohol was 66.2%.

